

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 濱 村 朋 史

次世代型太陽電池として期待されている色素増感太陽電池(DSSC)は、実用化に向けてエネルギー変換効率の向上が課題とされている。特に、光吸収と電荷分離に関わる増感色素を新たに開発することは重要である。本研究では、増感色素の中でもポルフィリン系増感色素に可能性を見出し、その光捕集域を拡張することによるエネルギー変換効率向上に向けた基礎的な検討が行われている。具体的には、エチニル連結型ポルフィリンアレイを DSSC に応用した場合の挙動について調べられている。本論文は、以下の5章で構成されている。

第一章では、本研究の背景や意義について述べられている。まず、DSSC のエネルギー変換効率向上に向けて開発されている様々な新規増感色素の特徴について検討し、これまで報告されている中で最も高い光電変換効率を与えているポルフィリン系増感色素の更なる高効率化に向けて、吸収領域を拡張するために共役系の拡張が必要であることが説明されている。平面性の高い構造による共役系拡張を行なった場合には種々の問題を生じることから、溶液中での回転自由度を保ちつつ共役系拡張が可能なエチニル連結型ポルフィリンアレイに焦点が当てられている。特に DSSC の光電変換領域の長波長化に向けて検討を行うという観点から、トライマーを対象としている。溶液中で複数の回転異性体となるエチニル連結型ポルフィリンアレイの構造が、多孔質酸化チタン上での吸収特性や光電変換特性に与える影響について解明できれば、吸収領域拡張に向け共役系を拡張した色素設計への展開や配向制御による電荷分離効率改善への応用に繋がることが期待されるため、本研究ではこれらの点の解明を目指すという方向性が示されている。

第二章では、エチニル連結ポルフィリントライマーの増感色素としての特徴について、中心金属が異なる2種類のトライマーを比較しつつ検討されている。これらのトライマーを用いた DSSC は共に、波長 900 nm から立ち上がる分光感度を示し、エチニル連結ポルフィリントライマーが長波長領域まで機能する DSSC 用増感色素であることが確かめられたが、得られた光電変換効率は低く、

DSSC における光捕集効率と電荷分離効率に課題があることが示された。ここでは以降への指針として、エネルギーレベルの観点から、フリーベースポルフィリンを含むトライマーよりも中心金属が全て亜鉛のトライマーが望ましいことが見出されている。

第三章では、吸着アンカーとなるフェニルカルボン酸の導入位置や数が異なる 3 種類のトライマーを用い、酸化チタンに対するトライマーの吸着挙動について議論されている。エチニル連結ポルフィリントライマーには回転異性体が存在し、酸化チタンに吸着した際に、吸着アンカーの導入位置によってその比率が変わることが見出された。これを利用してトライマーを共平面化させることにより色素吸着量を増やして光捕集効率を改善できるとともに、3つの吸着アンカーを導入することで電子注入効率の向上にも成功している。これらの点は、当初の目的に照らして重要な結果である。

第四章では、さらに吸着アンカーの導入位置を変え、トライマーが酸化チタンに対して短軸または長軸で吸着した場合の違いについて検討されている。両者には酸化チタンに対する吸着挙動に大きな違いが見られ、長軸吸着のほう色素吸着量を増やせることが示されている。また、長軸吸着のほう電子注入効率も高くなることが分かり、その理由が分子軌道の分布によって説明できることから、電子状態も考慮した吸着アンカー導入が必要であると述べられている。さらにセル作製条件の最適化により、近赤外領域(800nm～)において既報のポルフィリン系増感色素に比べ最も高い外部量子効率 47%が得られている。

第五章では、本研究の結果が総括され、今後の展望が与えられている。

以上、本研究で得られた知見は、吸収領域拡張に向けて共役系を拡張した分子を増感色素として応用する際の、構造制御に向けた設計指針を与えるものとなっている。この指針に基づいて共役系を拡張した増感色素を設計・開発することにより、色素増感太陽電池の高効率化につながることを期待される。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。